

Thiopyrin<sup>5)</sup>, CS<sub>2</sub>, Bromäthyl bzw. Chlorkohlensäure-ester und AlCl<sub>3</sub> lieferten bei der üblichen Aufarbeitung nur geringe Mengen einer aus Alkohol in gelben, soda-unlöslichen Krystallen sich abscheidenden Substanz vom Schmp. 166°, wahrscheinlich lag der entsprechende Carbitiosäure-ester vor.

#### 94. Wilhelm Schneider, Karl Gaertner und Alfred Jordan: Über neue Reaktionen der *N*-Alkyl-[methylen-dihydro-pyridine und -chinoline].

[Aus d. Organ. Abteil. d. Chem. Laborat. d. Universität Jena.]

(Eingegangen am 21. Januar 1924.)

Zersetzt man quartäre Salze von  $\alpha$ - oder  $\gamma$ -methylierten Pyridinen bzw. Chinolinen mit Alkali, so bilden sich aus den Ammoniumhydroxyden über die Pseudobasen hinweg unter Wasserabspaltung gelbe bis rote Substanzen, in denen man dihydrierte Methylenverbindungen der Cyclamine zu sehen hat. Diese Methylenbasen sind zumeist nicht krystallisierbare, außerordentlich reaktionsfähige und darum rasch veränderliche, insbesondere durch den Luft-Sauerstoff leicht oxydierbare Stoffe, die man infolgedessen nur in Form amorpher Fällungen erhält oder deren Existenz nur in Lösungen zu vermuten ist. Man kann sie nach einem Vorschlage von H. Decker<sup>1)</sup> als Methylen-pyridane bzw. chinolane oder auch nach O. Mumm<sup>2)</sup> als Pyridon- bzw. Chinolonmethide bezeichnen.

Eine mit ihnen verwandte Verbindung hat Brunner<sup>3)</sup> aus dem Jodmethylat des 2.3.3-Trimethyl-indolenins erhalten. Diese bildet ein destillierbares Öl von definierter Zusammensetzung und geringerer Veränderlichkeit und konnte als 1.3.3-Trimethyl-2-methylen-indolin charakterisiert werden. In neuester Zeit hat weiter W. König<sup>4)</sup> eine entsprechende Methylenbase der Acridin-Reihe, das 9-Methylen-10-methyl-9.10-dihydroacridin krystallisiert bereitet. Die erste krystallisierte Methylen-dihydropyridin-Verbindung hat uns eine jüngst erschienene Arbeit von O. Mumm und G. Hingst<sup>5)</sup> kennen gelernt. Sie wird aus dem Dimethylsulfat-Anlagerungsprodukt des Kollidin-dicarbonsäureesters durch Alkali-Einwirkung erhalten.

Der eine von uns (Schneider) hat vor zwei Jahren mit F. Seebach<sup>6)</sup> aus einem *N*-Phenylamino-methyl-diphenyl-pyridiniumjodid eine krystallisierte, blaue Anhydrobase dargestellt, für welche ebenfalls die Struktur eines Methylen-dihydropyridin-Derivates in Frage kommt. Es war damals beobachtet worden, daß diese Base sich in Schwefelkohlenstoff mit roter Farbe auflöst und zwar unter Umsetzung mit dem Lösungsmittel.

Die weitere Verfolgung dieser Reaktion hat ergeben, daß allgemein Methylen-pyridane und ebenso auch Methylen-chinolane mit Schwefelkohlenstoff reagieren. Während in der Chinolin-Reihe jedoch bisher keine definierten Reaktionsprodukte zu isolieren waren, bilden die Methylen-dihydropyridine gut krystallisierende, sehr beständige, gelbe Verbindungen, die durch Zusammentritt von je einem Molekül Me-

<sup>5)</sup> Michaelis und Bindewald, A. 320, 4 [1902].

<sup>1)</sup> B. 38, 2496 [1905].      <sup>2)</sup> B. 56, 2302 [1923].      <sup>3)</sup> B. 37, 4227 [1904].

<sup>4)</sup> B. 56, 1547 [1923].      <sup>5)</sup> B. 56, 2301 [1923].      <sup>6)</sup> B. 54, 2285 [1921].

thylenbase und Schwefelkohlenstoff entstehen<sup>6a)</sup>. In analoger Weise vereinigen sich, wie sodann gefunden wurde, auch Phenylsenföl und Phenylisocyanat in glatter Reaktion sowohl mit Pyridon- wie mit Chinolonmethiden, nur daß hier in allen Fällen kristallisierte, gelbe bezw. rote, ebenfalls sehr beständige Additionsprodukte erhalten werden. Zur Ausführung der Reaktion versetzt man eine frisch bereitete ätherische Lösung der Methylenbase mit Schwefelkohlenstoff, Phenylsenföl oder Phenylisocyanat; im letzteren Falle ist es zumeist erforderlich, die ätherische Basenlösung mit Pottasche zu trocknen, um störende Umsetzungen des Isocyanats mit Feuchtigkeit zu vermeiden. Nach Zugabe des Reagens scheidet sich das Additionsprodukt entweder alsbald direkt oder nach Einengen und Anreiben ab.

Die Konstitution der neuen Dihydropyridin- bzw. -chinolin-Abkömmlinge ließ sich mit Hilfe der folgenden Überlegungen begründen: Die Reaktionsfähigkeit der Pyridon-methide<sup>7)</sup> beruht auf den Partialvalenzen, welche in ihrem Molekül einerseits vom Methylen-Kohlenstoff, andererseits vom Ring-Stickstoffatom ausgehen. An dieses System erfolgt Addition, z. B. wenn die Methylenbase mit Säuren in das quartäre Pyridiniumsalz zurückverwandelt wird, und zwar in der Weise, daß das Wasserstoffatom an die Methylen-gruppe, der Säure-Rest an den Stickstoff tritt. Die Anlagerung von Schwefelkohlenstoff an die Methylenbasen (I) aus  $\alpha$ -Picolin-jodalkylaten würde dann ähnlich zu formulieren, und die Additionsprodukte würden danach als *N*-Alkyl- $\alpha$ -pyridyl-dithioessigsäure-betaine (II) anzusprechen sein:



Mit einer solchen Struktur stehen der indifferente Charakter und die ziemlich große Beständigkeit der Schwefelkohlenstoff-Verbindungen im Einklang.

Etwas schwieriger ist die Konstitution der Phenylsenföl- und der Phenylisocyanat-Produkte zu deuten. Diese Stoffe sind schwache Basen und als solche zur Salzbildung befähigt. Sie lösen sich in verd. Mineralsäuren unter Farbaufhellung und liefern im Vergleich mit ihrer eigenen Farbe weniger tiefgefärbte Jodide und Perchlorate. Auch hier wird primär eine Addition des Senföls bzw. Isocyanats an das in (I) angedeutete System von konjugierten Partialvalenzen anzunehmen sein, doch dürften die so entstehenden Betaine sofort unter Ringöffnung eine Umlagerung erleiden.

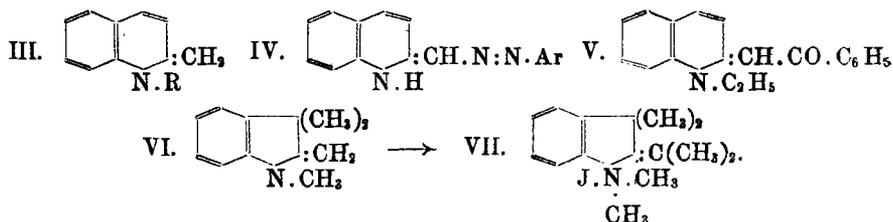
Wir kennen eine Reihe von Reaktionen, bei denen Substitution eines Wasserstoffatoms in der Methylengruppe von Methylen-dihydrocyclaminen erfolgt. Nach W. König<sup>8)</sup> vermögen die *N*-Alkyl- $\alpha$ -methylen-dihydro-chino-

<sup>6a)</sup> Anmerkung bei der Korrektur: Durch das Referat über einen Vortrag von Hrn. E. Rosenhauer (Z. Ang. 37, 53 vom 24. Januar 1924) erfuhren wir inzwischen, daß auch von Chinolin-Isobasen analoge Schwefelkohlenstoff-Verbindungen darstellbar sind.

<sup>7)</sup> Hier und im Folgenden seien die Dihydrochinolin-Verbindungen als Derivate des Benzo-pyridins in der Bezeichnung Pyridon-methide mit inbegriffen.

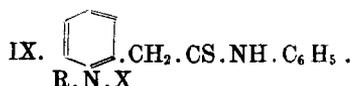
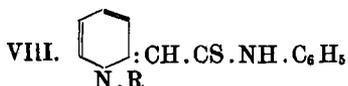
<sup>8)</sup> B. 56, 1543 [1923].

line (III) mit Diazoniumverbindungen, allerdings unter Entalkylierung, Kupplungsprodukte (IV) von Azofarbstoff-Charakter zu liefern. Von Gerichten und Rotta<sup>9)</sup> erhielten bei der Benzoylierung von Chinaldin-jodäthylat nach Schotten-Baumann eine zur Salzbildung fähige Benzoylverbindung (V), und im Trimethyl-methylen-indolin (VI) lassen sich nach Brunner<sup>10)</sup> sogar beide Methylen-Wasserstoffatome mittels Jodmethyl methylieren (vergl. VII).



Bei allen diesen Reaktionen ist wohl eine primäre Addition des Reagens an die Methylenbasen im oben gekennzeichneten Sinne anzunehmen, die sofortige Umlagerung im Gefolge hat, derart, daß anstelle der Additionsprodukte Substitutionsprodukte erhalten werden.

Somit werden wir die neuen Verbindungen aus Pyridon-methiden und Phenylsenfö bzw. Phenylisocyanat höchstwahrscheinlich auf den durch Formel VIII wiedergegebenen Typus (für die Isocyanat-Produkte hat man sich nur den Schwefel durch Sauerstoff ersetzt zu denken) zurückzuführen haben. Die Struktur der aus  $\gamma$ -Pyridon-methiden erhältlichen analogen Stoffe ergibt sich danach von selbst. Ein strenger Beweis für die vorgeschlagene Konstitution durch Abbaureaktionen ist uns bisher trotz zahlreicher dahinzielender Versuche leider nicht geglückt. Doch wurde beobachtet, daß die Senfö-Verbindungen bei längerem Erhitzen mit Mineralsäuren eine Spaltung erleiden, wobei einerseits Anilin und Schwefelwasserstoff entstehen, andererseits die quartären *N*-Alkyl-pyridinium- bzw. -chinoliniumsals zurückgebildet werden, von denen man ausgegangen war. Ferner zeigen sowohl die Senfö- wie die Isocyanat-Verbindungen gegen Kaliumpermanganat-Lösung in der Kälte ein stark ungesättigtes Verhalten, dagegen werden ihre Lösungen in verd. Säuren unter gleichen Bedingungen nur langsam oxydiert. Dieser Unterschied im Sättigungszustand zwischen den Verbindungen selbst und ihren Salzen kommt in den Strukturformeln VIII und IX klar zum Ausdruck, und auch die geringere Farbtiefe der Salze erklärt sich damit zwanglos, denn sie besitzen nicht mehr das chromophore System, das jenen eigen ist.



Von grundlegender Bedeutung für das Wesen der in dieser Arbeit beschriebenen Reaktion ist der Umstand, daß die aus Pyridin-, Chinolin- und  $\beta$ -Picolin-jodmethylat bei der Einwirkung von Alkali entstehenden Pseudobasen keine analogen Produkte mit Schwefelkohlenstoff, Phenylsenfö und Phenylisocyanat geben. Das gleiche gilt übrigens für die

<sup>9)</sup> B. 44, 1419–1422 [1911].    <sup>10)</sup> B. 37, 4229 [1904].

Äthyliden-dihydrochinoline aus 2- bzw. 4-Äthylchinolin-jodmethy-laten, sowie für die Anhydrobase aus  $\alpha$ -Isopropylchinolin-jod-methylat.

Es scheint demnach aus dem vorliegenden Beobachtungsmaterial sich der Schluß zu ergeben, daß die Reaktion mit Schwefelkohlenstoff, Phenylsenföl und Phenylisocyanat eine Eigenschaft allein derjenigen Dihydro-pyridin- bzw. -chinolinbasen ist, welche in  $\alpha$ - oder  $\gamma$ -Stellung eine Methylengruppe aufweisen. Gleichzeitig haben wir in dieser Reaktion ein zuverlässiges Mittel, um gegebenenfalls die ver-mutete Existenz eines in Substanz nicht isolierbaren Pylon-methids nach-zuweisen, und es in kristallisierten Derivaten zu charakterisieren.

Anschließend sei noch erwähnt, daß mit aliphatischen Senfölen, wie Allyl- und Isobutylsenföl, keine analogen Additionsprodukte aus den reaktionsfähigen Methylenbasen erhalten werden konnten.

### Beschreibung der Versuche.

#### I. Versuche in der Pyridin-Reihe.

(Bearbeitet von Karl Gaertner.)

##### 1. *N* Methyl- $\alpha$ -methylen-dihydropyridin.

Die ersten grundlegenden Versuche, Schwefelkohlenstoff, Phenylsenföl oder Phenylisocyanat mit dieser Anhydrobase umzusetzen, wurden zunächst mit  $\alpha$ -Picolin-jodmethylat als Ausgangsmaterial angestellt. Später wurde dann das Dimethylsulfat-Anlagerungsprodukt der Pico-linbase gewählt.

Versetzt man die wäßrige Lösung eines der quartären Picoliniumsalsze, die, wenn man von roher Dimethylsulfat-Verbindung ausgegangen ist, zuvor durch Ausschütteln mit Äther von beigemengtem Picolin befreit werden muß, mit mäßig starker Alkalilauge, so bemerkt man keine sichtbare Veränderung. Schüttelt man nun mit Äther kräftig durch, dann färbt sich die ätherische Schicht gelb, was von der durch den Äther aufgenommenen Methylenbase herrührt. Diese Lösung kann man direkt benutzen, um daraus durch Zusatz von Schwefelkohlenstoff, Phenylsenföl oder Phenyliso-cyanat die Additionsprodukte abzuscheiden. Für die Gewinnung der Senföl- und Isocyanat-Verbindungen ist es zweckmäßiger, die Zersetzung des Pico-liniumsalszes in möglichst konzentrierter Lösung durch sehr starkes Alkali vorzunehmen. Man verfährt dann wie folgt:

Das quartäre Salz wird in wenig Wasser gelöst und die Lösung darauf im Schütteltrichter mit Äther überschichtet, sodann tropfenweise mit Natronlauge (1:1) versetzt. Es bildet sich dabei in der wäßrigen Schicht eine gelbe Emulsion, die, falls das Jodmethylat angewandt wurde, mit dem ausgesalzenen, unzersetzten quartären Salz vermischt ist. Durch kräftiges Schütteln wird die gelbe Abscheidung im Äther aufgenommen. Etwa ausgefälltes Jodmethylat löst man wieder durch Zusatz der gerade genügenden Menge Wasser und tropft von neuem starke Lauge zu: Die wieder abge-schiedene gelbe Base wird wie vorher im Äther gelöst und so fortgeföhren, bis das Picoliniumsalsz vollständig verbraucht ist. Schließlich wird die Äther-Lösung von der Lauge getrennt und durch ein trocknes Faltenfilter gegeben.

Es empfiehlt sich, bei allen im Folgenden beschriebenen Versuchen frisch bereitete Lösungen der Anhydrobasen zu verwenden, anderenfalls erhält man durch harzige Beimengungen stark verunreinigte Produkte, und die Ausbeuten werden sehr schlecht.

## Schwefelkohlenstoff-Verbindung des *N*-Methyl- $\alpha$ -methylen-dihydropyridins (II).

Fügt man zu der ätherischen Lösung der Methylen-anhydrobase einige Tropfen Schwefelkohlenstoff, so trübt sie sich alsbald, und allmählich setzt sich die Trübung in krystallinischer Form nieder. Die Gewinnung einer einheitlichen Verbindung in ausreichender Ausbeute war zunächst mit erheblichen Schwierigkeiten verknüpft. Verwendet man zu dem Versuch die von der alkalischen Zersetzungslauge abgetrennte ätherische Lösung der Anhydrobase, so erhält man nur verhältnismäßig wenig einer gelben, krystallisierten Substanz, die durch viel dunkle harzige Nebenprodukte verunreinigt ist. In einigermaßen befriedigender Ausbeute gewinnt man sie auf folgendem Wege:

Eine Lösung von 4 g  $\alpha$ -Picolin-jodmethylat in 20 ccm Wasser wird durch mehrmaliges Ausschütteln mit Äther von beigemengtem, freiem Picolin befreit, abgetrennt und in einem geräumigen Schütteltrichter mit etwa 20 ccm Natronlauge (1:3) versetzt. Jetzt wird mit etwa 500 ccm Äther überschichtet und kräftig durchgeschüttelt. Der Luftstrom über der Flüssigkeitsoberfläche ist möglichst klein zu halten, da Luft-Sauerstoff verharzend zu wirken scheint. Ohne Abtrennung der gelben Äther-Schicht werden nun etwa 2.5 g frisch destillierten Schwefelkohlenstoffs hineingegeben und wieder gut durchgeschüttelt. Es entsteht eine orangefarbene Trübung, die sich allmählich in metallisch grün schillernde, gelbe Blättchen verwandelt. Sobald sie sich an den Wandungen des Gefäßes und an der Grenzschicht zwischen Lauge und Äther abgesetzt haben und die Äther-Lösung sich einigermaßen geklärt hat, wird erneut lebhaft durchgeschüttelt, wonach eine neue Trübung des Äthers zu beobachten ist, die sich nach einiger Zeit wieder krystallisiert absetzt. Das Durchschütteln wird sodann in längeren Pausen während des gleichen Tages noch 3—4 mal wiederholt und schließlich über Nacht stehen gelassen. Die dann abgeschiedenen Krystalle werden aus dem Äther-Laugen-Gemisch durch Absaugen isoliert und aus 120 ccm 70-proz. Alkohol umkrystallisiert. Man erhält die Schwefelkohlenstoff-Verbindung so in prächtigen, gelben, rhombenförmigen Blättchen von grünem Oberflächen-glanz. Sie schmelzen scharf bei 186° nach vorheriger Schwärzung bei 175°.

Das von den Krystallen abgetrennte Äther-Laugen-Gemisch wurde sodann unter Zugabe einer weiteren Portion Natronlauge während des zweiten Tages wie oben mehrfach durchgeschüttelt, die entstandenen Krystalle am dritten Tage wieder isoliert und schließlich diese Operation in genau der gleichen Weise ein drittes Mal vorgenommen. Auch hierbei wurden von neuem ähnliche Mengen von der Verbindung von gleichem Schmelzpunkt, nur von etwas dunklerer, bräunlicherer Farbe gewonnen. Die Ausbeute betrug bei der ersten Operation 0.18 g, bei der zweiten 0.12 g und bei der dritten wieder 0.18 g, insgesamt also 0.48 g, was allerdings nur etwa 15% d. Th. entspricht.

Wiederholt man die beschriebene Behandlung der alkalischen Zersetzungslauge des Picolin-jodmethylats noch öfter, als oben angegeben, so kann man noch weitere, allerdings sich immer mehr verringernde Mengen von dem Präparate gewinnen. Sie sind jedoch in zunehmendem Maße von dunklen Verunreinigungen begleitet. Eine Bestimmung der höchstmöglichen Ausbeute wurde nicht durchgeführt, da sie sich nur durch Fortsetzung des Versuches über sehr lange Zeiträume hätte bewirken lassen. Merkwürdigerweise erwies sich länger fortgesetztes, ununterbrochenes Durchschütteln des Äther-Laugen-Gemisches auf der Schüttelmaschine nicht von Vorteil hinsichtlich einer beschleunigteren und ergiebigeren Bildung der Schwefelkohlenstoff-Verbindung.

Die Substanz ist unlöslich in Wasser und Äther, sehr schwerlöslich in absol. Alkohol. Ein siedendes Gemisch von Wasser und Alkohol löst

sie leichter. In chemischer Beziehung ist sie ziemlich indifferent. So wird sie weder von verd. Säuren noch Alkalien aufgelöst, auch ihre auffallend rote Lösung in wäßrigem Alkohol wird durch Säure-Zusatz in ihrem Farbton nicht wesentlich beeinflusst. Konzentrierte Schwefelsäure löst die Verbindung mit himbeerroter Farbe. Beim Erhitzen mit starken Säuren erfolgt Zersetzung unter Bildung von Schwefelwasserstoff.

0.1853 g Sbst.: 0.3552 g CO<sub>2</sub>, 0.0803 g H<sub>2</sub>O. — 0.1151 g Sbst.: 0.2894 g Ba SO<sub>4</sub>.  
C<sub>8</sub>H<sub>9</sub>NS<sub>2</sub>. Ber. C 52.41, H 4.95, S 34.99. Gef. C 52.27, H 4.85, S 34.53.

Phenylsenföf-Verbindung des *N*-Methyl- $\alpha$ -methylen-dihydropyridins (VIII).

Die ätherische Lösung der Anhydrobase aus 2 g Picoliniumsalz wird mit einem geringen Überschuß von Phenylsenföf versetzt. Die Lösung trübt sich sofort und scheidet bald, gegebenenfalls nach Reiben der Gefäßwand mit dem Glasstabe, gelblichbraune bis rotbraune Krystalle ab. Sie werden isoliert und mit Alkohol und Äther gewaschen. Ausbeute etwa 2 g. Das Rohprodukt wird durch Krystallisation aus Alkohol gereinigt und bildet dann schöne, dunkelrote Krystalle vom Schmp. 153°, ziemlich leicht löslich in Alkohol, Ligroin, Benzol, Chloroform, Eisessig und Pyridin, schwer löslich in Äther und Wasser.

0.2005 g Sbst.: 21.4 ccm N (25°, 745 mm). 0.2301 g Sbst.: 0.2198 g Ba SO<sub>4</sub>.  
C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>S. Ber. N 11.57, S 13.24. Gef. N 11.68, S 13.11.

Die Verbindung löst sich in verd. Mineralsäuren unter Salzbildung auf. Die Farbe der Lösungen ist nur schwach gelb bis farblos. Auch die rote alkohol. Lösung färbt sich auf Säure-Zusatz hellgelb. Aus den Lösungen in verd. Säuren läßt sich die Phenylsenföf-Verbindung durch Alkali unverändert zurückgewinnen. Das in Wasser schwer lösliche Hydrojodid krystallisiert aus Alkohol in langen, farblosen Nadeln vom Schmp. 160°, das Pikrat bildet hellgelbe Nadeln, die bei 156° schmelzen.

Kocht man die Lösung der Phenylsenföf-Verbindung in mäßig starker Salzsäure längere Zeit, so entweicht allmählich Schwefelwasserstoff. Ist dessen Entwicklung beendet und destilliert man dann die alkalisch gemachte Reaktionslösung, so kann man im Destillat mittels der Chlorkalk-Probe Anilin nachweisen. Schüttelt man jedoch die alkalisch gemachte Lösung, ohne sie zu destillieren, mit Äther durch, so färbt sich dieser gelb, und man kann aus ihm mit einigen Tropfen Phenylsenföf das ursprüngliche Additionsprodukt der Methylen-anhydrobase von gleichem Schmelzpunkt zurückgewinnen.

Phenylisocyanat Verbindung des *N*-Methyl- $\alpha$  methylen-dihydropyridins.

Zu der mit Kaliumcarbonat rasch, aber gut getrockneten ätherischen Lösung der Anhydrobase aus 2 g Picoliniumsalz wird tropfenweise Phenylisocyanat gegeben. Nach kurzer Zeit scheidet sich entweder spontan oder nach Anreiben ein gelber Krystallbrei aus. Ausbeute etwa 2 g. Umkrystallisieren aus Alkohol liefert lange, glänzende, hellgelbe Nadeln vom Schmp. 172°. Leicht löslich in Alkohol und anderen organischen Lösungsmitteln mit Ausnahme von Äther, von dem sie ebenso wie von Wasser nur schwer gelöst werden.

0.1561 g Sbst.: 17.5 ccm N (23°, 756 mm).  
C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>ON<sub>2</sub>. Ber. N 12.39. Gef. N 12.50.

In verd. Säuren löst sich die Isocyanat-Verbindung leicht und völlig farblos auf. In diesen sauren Lösungen ist sie gegenüber Kaliumpermanganat viel beständiger als in freiem Zustande.

Kocht man eine Probe des Isocyanat-Produktes selbst mit Wasser auf und gibt zu der auf Zimmertemperatur abgekühlten Suspension, deren Flüssigkeit eine geringe Menge der Substanz gelöst hält, einige Tropfen verd. Permanganat-Lösung, so wird dieses sofort reduziert. Löst man eine gleich große Menge der Substanz in Wasser durch Zusatz einiger Tropfen verd. Schwefelsäure und prüft in gleicher Weise mit Permanganat, so bleibt dessen Farbe während mehrerer Minuten bestehen, um erst dann allmählich zu verschwinden.

Das Pikrat der Phenylisocyanat-Verbindung krystallisiert aus 50-proz. Alkohol in hellgelben Nadeln vom Schmp. 173°.

## 2. *N*-Äthyl- $\alpha$ -methylendihydropyridin.

Diese Base wurde, analog wie für die *N*-Methyl-Verbindung beschrieben, aus  $\alpha$ -Picolin-jodäthylat in Form ihrer ätherischen Lösung bereitet und zu den Umsetzungen benutzt. Der Äther wird durch sie gelbrot bis rot gefärbt.

Die Schwefelkohlenstoff-Verbindung kann in gleicher Weise erhalten werden wie die aus der *N*-Methylbase. Außerdem wurde in diesem Falle noch eine abgeänderte Darstellungsweise erprobt. 2 g  $\alpha$ -Picolin-jodäthylat wurden, wie früher dargelegt, in möglichst konz. Lösung durch starkes Alkali zersetzt und die Anhydrobase möglichst erschöpfend in Äther aufgenommen. Die dunkelrote Basenlösung wurde von der Lauge getrennt, über Kaliumcarbonat getrocknet und mit Schwefelkohlenstoff versetzt. Die zunächst sich wieder bildende orangefarbene Emulsion setzte sich bald harzig ab. Sobald dies eingetreten war, wurde mit 20—30 ccm Wasser unterschichtet, worin sich die harzige Masse dunkelrot auflöste. Nach längerer Zeit bildeten sich an der Trennungsschicht grünschillernde Krystalle. Jetzt wurde der Äther vorsichtig auf dem Wasserbade abgedampft. Das Additionsprodukt krystallisierte alsdann allmählich in dem Wasser aus. Als sich reichliche Mengen der Krystalle gebildet hatten, wurde von ihnen abfiltriert, worauf sich aus dem Filtrat nach einigen Stunden weitere Mengen ausschieden. Die gesamte Ausbeute betrug bei dieser Arbeitsweise allerdings auch nur 0.3—0.5 g. Die schmutziggroßen Krystalle lassen sich ebenfalls mit Hilfe von 70-proz. Alkohol durch Umkrystallisation reinigen. Auch diese Verbindung bildet prächtige, gelbe, rhombenförmige Blättchen, oft auch Nadelchen mit grünem Oberflächenglanze. Sie schmilzt bei 180°, nachdem sie sich schon bei 170° geschwärzt hat. In ihren Eigenschaften gleicht sie der homologen Methyl-Verbindung.

0.1544 g Sbst.: 0.3110 g CO<sub>2</sub>, 0.0748 g H<sub>2</sub>O. — 0.1325 g Sbst.: 8.4 ccm N (18°, 746 mm).  
C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>NS<sub>2</sub>. Ber. C 54.89, H 5.62, N 7.10. Gef. C 54.95, H 5.42, N 7.30.

Die Phenylsenföhl-Verbindung wird nach dem Umkrystallisieren aus wenig Alkohol in dunkelroten Krystallen gewonnen, Schmp. 143°.

0.2103 g Sbst.: 20.3 ccm N (23°, 760 mm). — 0.1754 g Sbst.: 0.1615 g Ba SO<sub>4</sub>.  
C<sub>15</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>S. Ber. N 10.91, S 12.51. Gef. N 10.86, S 12.65.

Die Substanz bildet ein farbloses Hydrojodid, Schmp. 177°, und ein Pikrat, das, aus 50-proz. Alkohol krystallisiert, bei 113° schmilzt.

Die Phenylisocyanat-Verbindung krystallisiert aus Alkohol in hellgelben, bei 172° schmelzenden Nadeln.

0.1356 g Sbst.: 0.3749 g CO<sub>2</sub>, 0.0797 g H<sub>2</sub>O. — 0.1965 g Sbst.: 20.4 ccm N (22°, 756 mm).  
C<sub>15</sub>H<sub>16</sub>ON<sub>2</sub>. Ber. C 74.96, H 6.71, N 11.66. Gef. C 74.93, H 6.53, N 11.70.

### 3. *N*-Benzyl- $\alpha$ -methylen-dihydropyridin.

Das  $\alpha$ -Picolin-chlorbenzylat, bereitet durch Erhitzen eines molekularen Gemenges von  $\alpha$ -Picolin und Benzylchlorid, verhält sich gegenüber starkem Alkali und Äther ganz ähnlich wie die bisher benutzten Picoliniumsalze. Der Äther nimmt die Anhydrobase mit dunkelgelber bis roter Farbe auf. Die mit Hilfe dieser ätherischen Lösung dargestellte Phenylsenfö-Verbindung wird aus Pyridin oder aus sehr viel Alkohol umkrystallisiert. Rote Krystalle vom Schmp. 189°.

0.1864 g Sbst.: 0.1355 g BaSO<sub>4</sub>

C<sub>20</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>S. Ber. S 10.07. Gef. S 9.98.

Sie liefert ein hellgelbes Pikrat vom Schmp. 150°.

Die entsprechende gelbe Phenylisocyanat-Verbindung schmilzt, aus Alkohol umkrystallisiert, bei 192°.

0.2346 g Sbst.: 0.6825 g CO<sub>2</sub>, 0.1261 g H<sub>2</sub>O. — 0.1980 g Sbst.: 16.6 ccm N (24°, 753 mm).

C<sub>20</sub>H<sub>18</sub>ON<sub>2</sub>. Ber. C 79.44, H 6.00, N 9.24. Gef. C 79.37, H 6.02, N 9.30.

Ihr Pikrat schmilzt bei 126°.

### 4. Methylen-Anhydrobasen aus *symm.*-Kollidin-jodalkylaten<sup>11)</sup>.

Aus *symm.* Kollidin-jodmethylat wurde durch Alkali und Äther eine dunkelgelbe Lösung der Methylen-anhydrobase bereitet. Sie lieferte mit Phenylsenfö ein Additionsprodukt C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>S in gelbbraunen Krystallen vom Schmp. 185° und mit Phenylisocyanat eine hellgelbe Verbindung C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>ON<sub>2</sub>, die bei 188° schmolz.

Die Anhydrobase aus *symm.*-Kollidin-jodäthylat bildet analog eine gelbbraune Phenylsenfö-Verbindung C<sub>17</sub>H<sub>20</sub>N<sub>2</sub>S vom Schmp. 190° und eine bei 198° schmelzende, hellgelbe Phenylisocyanat-Verbindung C<sub>17</sub>H<sub>20</sub>ON<sub>2</sub>. Die Ausbeuten betragen in allen Fällen etwa 1.5 g Additionsprodukt bei Anwendung von je 2 g Jodalkylat als Ausgangsmaterial.

### 5. *N*-Methyl- $\gamma$ -methylen-dihydropyridin.

Reines  $\gamma$ -Picolin-jodmethylat<sup>12)</sup> gibt bei der Behandlung mit starkem Alkali und Äther ebenfalls eine dunkelgelbe ätherische Lösung der zugehörigen Methylen-anhydrobase. In ihr rufen Phenylsenfö und Phenylisocyanat ebenfalls die Bildung krystallisierender Abscheidungen hervor.

Die Phenylsenfö-Verbindung krystallisiert aus Pyridin oder sehr viel Alkohol in braungelben, glänzenden Blättchen vom Schmp. 218°.

0.1274 g Sbst.: 0.3243 g CO<sub>2</sub>, 0.0671 g H<sub>2</sub>O. — 0.1264 g Sbst.: 11.5 ccm N (14°, 747 mm).

C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>N<sub>2</sub>S. Ber. C 69.36, H 5.82, N 11.56. Gef. C 69.47, H 5.89, N 11.55.

Die Phenylisocyanat-Verbindung kommt aus Alkohol in hellgelben, bei 196° schmelzenden Nadeln.

0.1639 g Sbst.: 17.7 ccm N (13°, 752 mm).

C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>ON<sub>2</sub>. Ber. N 12.38. Gef. N 12.75.

<sup>11)</sup> Die analytischen Belege der hier erwähnten Verbindungen finden sich in der Dissertation von K. Gaertner: »Über die Einwirkung von Schwefelkohlenstoff, Phenylsenfö und Phenylisocyanat auf  $\alpha$ - und  $\gamma$ -Methylen-dihydropyridine«, Jena 1923.

<sup>12)</sup> Dem Direktor des Chem. Staatslaboratoriums der Universität Hamburg, Hr. Prof. P. Rabe, sind wir für die lebenswürdige Überlassung von  $\gamma$ - und auch von  $\beta$ -Picolin-jodmethylat zu großem Danke verpflichtet.

In ihren Eigenschaften und besonders auch in ihrem Verhalten gegenüber Säuren entsprechen die Additionsprodukte aus der  $\gamma$ -Picolin-Verbindung durchaus den analogen der  $\alpha$ -Reihe.

#### 6. Die Pseudobasen aus Pyridin- und $\beta$ -Picolin-jodmethylat.

Pyridin-jodmethylat, wie oben mit Natronlauge und Äther behandelt, lieferte eine gelbe ätherische Lösung, aus der weder mit Phenylsenföl noch mit Phenylisocyanat irgend ein krystallisierendes Reaktionsprodukt gewonnen werden konnte. Nicht einmal eine Veränderung der Farbe der Lösung ließ sich beobachten.

Ähnlich verhielt sich die entsprechende, schwach gelbe Äther-Lösung der Pseudobase aus  $\beta$ -Picolin-jodmethylat. Hier trat nur nach einiger Zeit Abscheidung dunkler, harziger Produkte ein, aus denen Krystalle nicht zu erzielen waren.

## II. Versuche in der Chinolin-Reihe.

(Bearbeitet von Alfred Jordan.)

### 7. *N*-Methyl- $\alpha$ -methylen dihydrochinolin.

Auch diese Base wurde in Gestalt ihrer frisch bereiteten, gelben Äther-Lösung zur Anwendung gebracht. Bei den Vorversuchen diente als Ausgangsmaterial Chinaldin-jodmethylat, sodann aus ökonomischen Gründen das Dimethylsulfat-Anlagerungsprodukt des Chinaldins. Zu den im folgenden angeführten Versuchen wurden jeweils 2 g *N*-Methyl-chinaldiniumsulfat in wenig Wasser gelöst, mit viel Äther überschichtet, langsam und in einzelnen Portionen Natronlauge (1:3) hinzugegeben und zwischendurch immer kräftig umgeschüttelt, bis die ausgefallene gelbe Base vom Äther aufgenommen war. Von der Zugabe großer Mengen Natronlauge auf einmal zur sofortigen Fällung der gesamten Base ist abzusehen, da die so gefällte Substanz sich im Äther größtenteils nicht mehr auflöst. Als auf weiteren Laugenzusatz keine gelbe Abscheidung mehr eintrat, wurde die Äther-Lösung abgetrennt und sofort zu den Versuchen benutzt. Ein Trocknen der Äther-Lösung ist auch bei Verwendung von Phenylisocyanat hier nicht erforderlich.

Mit Schwefelkohlenstoff reagiert zwar die Chinaldinbase auch, aber bisher ist es uns nicht gelungen, wohldefinierte Reaktionsprodukte bei dieser Reaktion zu fassen.

#### Phenylsenföl-Verbindung des *N*-Methyl $\alpha$ methylen dihydrochinolins.

Auf Zusatz von Phenylsenföl zur gelben Äther-Lösung der *N*-Methyl-chinaldinbase färbt sie sich rot und beginnt sich alsbald zu trüben. Nach einiger Zeit setzen sich prächtig schillernde, dunkelbraunrote, in einer Richtung gestreckte, achteckige Blättchen ab. In trockenem Zustande erinnert die Substanz an Kupferbronze in ihrem Aussehen, nur ist ihre Farbe etwas dunkler. In einigen Fällen wurde die gleiche Verbindung in etwas helleren und röteren, ja feuerroten Krystallen erhalten. Ausbeute etwa 2 g. Zur Reinigung wurde entweder aus sehr viel Alkohol oder aus wenig Pyridin umkrystallisiert. Die Verbindung schmilzt bei 170° und löst sich nur sehr schwer in Alkohol, Benzol, Ligroin und Chloroform. In Wasser und Äther ist sie fast unlöslich, sehr leicht löslich dagegen in Pyridin.

0.2429 g Subst.: 0.6585 g CO<sub>2</sub>, 0.1246 g H<sub>2</sub>O. — 0.3796 g Subst.: 32.9 ccm N 28°, 758 mm.). — 0.2280, 0.1756 g Subst.: 0.1808, 0.1450 g Ba SO<sub>4</sub>.

C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>N<sub>2</sub>S. Ber. C 73.93, H 5.52, N 9.59, S 10.98.

Gef. 73.94, » 5.74, » 9.59, » 10.89, 11.34.

Gegenüber verd. Mineralsäuren verhält sich die Phenylsenföl-Verbindung ganz ähnlich wie die entsprechende Verbindung der *N*-Methyl- $\alpha$ -pico-

linbase. Die Lösungen in Säuren sind auch hier nur hellgelb oder gar farblos. An schwerlöslichen Salzen ließen sich isolieren ein hellgelbes Hydrojodid, Schmp. 192°, ein schwach gelblichbraunes Perchlorat, Schmp. 188—190°, und ein gelbes Pikrat, Schmp. 168—169°<sup>13)</sup>. Längeres Kochen mit starker Salzsäure bewirkt Zersetzung der Verbindung unter Bildung von Schwefelwasserstoff, Anilin und *N*-Methyl- $\alpha$ -chinaldiniumsalz. Die Entstehung des letzteren wurde nachgewiesen durch Ausschütteln der alkalisch gemachten Zersetzungsflüssigkeit mit Äther und Versetzen des Äther-Auszuges mit einigen Tropfen Phenylsenföf. Es bildete sich dabei die Phenylsenföf-Verbindung vom angegebenen Schmp. 170° zurück.

#### Phenylisocyanat Verbindung des *N*-Methyl- $\alpha$ -methylendihydrochinolins.

Die Einwirkung von Phenylisocyanat auf die Äther-Lösung der Methylenbase verläuft sehr rasch, wesentlich schneller als die des Phenylsenföfs. Infolge der größeren Löslichkeit der entstehenden Verbindung ist es zur Erzielung einer direkten Krystallabscheidung in diesem Falle erforderlich, eine ziemlich konz. Basen-Lösung anzuwenden, gegebenenfalls also die Äther-Lösung zuvor einzuengen. Man erhält gelbe, ziemlich analysenreine Krystalle, die aus Alkohol umkrystallisiert werden können, Schmp. 173°. Sehr wenig löslich in Wasser, leichter in Alkohol, sehr leicht löslich in Chloroform und in Pyridin.

0.1864 g Sbst.: 0.5358 g CO<sub>2</sub>, 0.1007 g H<sub>2</sub>O. 0.2803 g Sbst.: 25.9 ccm N (25°, 754 mm).

C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>ON<sub>2</sub>. Ber. C 78.23, H 5.84, N 10.14. Gef. C 78.42, H 6.05, N 10.12.

In verd. Säuren löst sich die Substanz wieder farblos unter Salzbildung auf. Ebenso wie im Falle der Isocyanat-Verbindung der *N*-Methyl-picolinbase ließ sich auch in diesem Falle feststellen, daß die Phenylisocyanat-Verbindung selbst einen viel weniger gesättigten Charakter gegenüber wäßriger Kaliumpermanganat-Lösung besitzt als ihre Salzlösungen.

Das gelbe Hydrojodid schmilzt bei 190—191°, das farblose Perchlorat bei 199° und das Pikrat bei 168—169°.

#### 8. *N*-Äthyl- $\alpha$ -methylendihydrochinolin.

Zur Bereitung einer ätherischen Lösung dieser Anhydrobase wurde Chinaldin-jodäthylat mit starker Natronlauge zersetzt und das gelbe Zersetzungsprodukt in Äther aufgenommen.

Die Phenylsenföf-Verbindung krystallisiert aus Alkohol in roten bis rotbraunen Kryställchen und schmilzt bei 162°.

0.1776 g Sbst.: 13.9 ccm N (13°, 757 mm). — 0.1556 g Sbst.: 0.1224 g BaSO<sub>4</sub>.

C<sub>19</sub>H<sub>18</sub>N<sub>2</sub>S. Ber. N 9.15, S 10.47. Gef. N 9.17, S 10.80.

Die Phenylisocyanat-Verbindung bildet, aus Alkohol umkrystallisiert, gelbe, prismatische Nadeln vom Schmp. 167°.

0.2145 g Sbst.: 0.6162 g CO<sub>2</sub>, 0.1186 g H<sub>2</sub>O. — 0.1074 g Sbst. 9.4 ccm N (17°, 746 mm).

C<sub>19</sub>H<sub>18</sub>ON<sub>2</sub>. Ber. C 78.50, H 6.25, N 9.66. Gef. C 78.37, H 6.29, N 9.92.

Die Bildung der Additionsprodukte verläuft hier wesentlich langsamer als bei der *N*-Methyl-chinaldinbase.

<sup>13)</sup> Die Analysen dieser Salze finden sich in der Dissertation von Alfred Jordan: »Über die Einwirkung von Phenylsenföf und Phenylisocyanat auf *N*-Alkylmethylendihydrochinoline«, Jena 1923.

### 9. Methylen-anhydrobasen aus $\alpha, \gamma$ -Dimethyl-chinolin- und Lepidin-jodäthylat.

Aus der ätherischen Lösung der Anhydrobase aus  $\alpha, \gamma$ -Dimethyl-chinolin-jodäthylat wurde erhalten ein Phenylsenföf-Additionsprodukt  $C_{20}H_{20}N_2S$  in rhombenförmigen, rotbraunen Krystallen, Schmp.  $145^\circ$ , und gelbe, prismatische Nadeln einer Phenylisocyanat-Verbindung  $C_{20}H_{20}ON_2$  vom Schmp.  $207^{14}$ ).

Zersetzt man Lepidin-jodäthylat mit starkem Alkali und nimmt die gelbe Base in Äther auf, so erhält man auf Zusatz von Phenylsenföf bzw. von Phenylisocyanat krystallisierte Additionsprodukte. Sie wurden nicht näher untersucht.

### 10. Dihydrochinolinbasen mit längerer Seitenkette.

Ein Gemenge von 2-Äthyl- und 4-Äthyl-chinolin, erhalten durch Erhitzen von Chinolin-jodäthylat auf  $280$ – $290^\circ$ , wurde durch Destillation in zwei Fraktionen zerlegt, die zwischen  $240^\circ$  und  $260^\circ$  bzw.  $260^\circ$  und  $280^\circ$  siedeten. Die niedriger siedende Fraktion enthält vorzugsweise das 2-Äthyl-chinolin, die höher siedende vorzugsweise das 4-Äthyl-chinolin. Die beiden Präparate wurden durch Erhitzen mit Jodäthyl in die Jodäthylate verwandelt und diese in rohem Zustande durch Natronlauge zersetzt. Aus den ätherischen Extrakten der beiden Proben wurden mit Phenylsenföf und Phenylisocyanat keine krystallisierenden Reaktionsprodukte, sondern nur harzige Massen gewonnen. Auch mit  $\alpha$ -Isopropyl-chinolin-jodmethylat verlief der Versuch völlig negativ. Hier konnte auf Zusatz von Phenylsenföf zur ätherischen Lösung der Anhydrobase nicht einmal eine Änderung des Farbtons beobachtet werden, die sonst stets den Eintritt der Reaktion anzeigt, und mit Phenylsenföf entstand nur eine schmierige Abscheidung.

Durch besondere Kontrollversuche wurde schließlich noch festgestellt, daß auch die ätherische Lösung der Pseudobase aus Chinolin-jodmethylat mit den beiden Reagenzien keine analogen krystallisierten Additionsprodukte zu liefern vermag.

### 95. Erich Krause und Rudolf Pohland: Dicyclohexyl-zinn, Hexacyclohexyl-distannan und andere Cyclohexyl-zinnverbindungen.

(Aus d. Anorg.-chem. Laborat. d. Techn. Hochschule zu Berlin.)

(Eingegangen am 24. Dezember 1923.)

Unsere Untersuchungen über ungesättigte aromatische Blei<sup>1)</sup> und Zinnverbindungen<sup>2)</sup> haben wir nunmehr auch beim Zinn auf die Cyclohexyl-derivate ausgedehnt, um den Vergleich der Zinnaryle mit den Bleiarylen möglichst vollständig zu gestalten.

Die Einwirkung von wasserfreiem Zinnchlorür auf Cyclohexyl-magnesiumbromid lieferte Dicyclohexyl-zinn als leuchtend gelbes, in Benzol mit intensiv rotgelber Farbe lösliches Pulver. Eine Umlagerung zum Hexacyclohexyl-distannan wie bei der Phenylverbindung ließ sich hier nicht erzielen. Offenbar wird dies durch die von der Hydrierung bewirkte räumliche Vergrößerung der aromatischen Gruppe in ähnlicher Weise verhindert wie durch Substitution mit Seitenketten bei den höher molekularen Zinndiarylen. Die Darstellung des Hexacyclohexyl-distannans ge-

<sup>14)</sup> Bezügl. der Analysen vergl. Anm. 13 zu S. 531.

<sup>1)</sup> E. Krause und M. Schmitz, B. 52, 2165 [1919]; E. Krause, B. 54, 2060 [1921]; E. Krause und G. G. Reißaus, B. 55, 888 [1922].

<sup>2)</sup> E. Krause und R. Becker, B. 53, 173 [1920].